

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

---

Determinação de chumbo em amostra aquosa por extração suportada  
por membrana líquida renovável (HFRLM) e espectrometria de  
absorção atômica em chama (FAAS)

---

**ALUNA: RAQUEL MEDEIROS LUCIANO**  
**ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CARASEK DA ROCHA**

Trabalho de conclusão de curso –  
Bacharelado em Química, referente  
à disciplina QMC 5512 – Estágio II

**FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 2009.**

**Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**  
**Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM**  
**Departamento de Química**

**Determinação de chumbo em amostra aquosa por extração suportada  
por membrana líquida renovável (HFRLM) e espectrometria de  
absorção atômica em chama (FAAS)**

Trabalho de conclusão de curso –  
Bacharelado em Química, referente  
à disciplina QMC 5512 – Estágio II

---

**Raquel Medeiros Luciano**  
Aluna

---

**Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha**  
Orientador

*A sabedoria não nos é dada. É preciso descobri-la por  
nós mesmos, depois de uma viagem que ninguém nos  
pode poupar ou fazer por nós.*

(Marcel Proust)

...Dedico este trabalho aos meus pais,  
Rosângela e Rogério e aos meus avós Delícia e José  
Amor eterno!

# **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Rosângela e Rogério, aos meus avós, Delícia e José e aos meus tios Elisabet e Fiore pela dedicação e apoio que tornaram essa conquista possível.

Ao professor Dr. Eduardo Carasek pela oportunidade e pelos ensinamentos.

A todos os meus colegas de trabalho: Joyce, Kalya, Renata, Marcel, Dilma, e em especial ao Jéferson, Edmar e Gizelle pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Aos amigos que participaram de forma direta ou indireta, estando presentes, ou não, nesta caminhada, em especial a Patrícia, Gabriela, Mariana, Graziela, Daiane e Gustavo.

Aos professores e funcionários do Curso de Graduação em Química pela Colaboração, auxílio e convivência que contribuiu para minha formação.

A UFSC, Central de Análises e ao Departamento de Química pela formação e suporte que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao CNPq-Capes, pelo suporte financeiro.

# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>x</b>
 <b>1. RESUMO.....</b>	 <b>xi</b>
<b>2. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
 <b>3. OBJETIVOS.....</b>	 <b>6</b>
3.1 Objetivo Geral.....	6
3.2 Objetivos Específicos .....	6
 <b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	 <b>7</b>
4.1 Instrumentação.....	7
4.2 Reagentes.....	9
4.3. Procedimento para extração suportada por membrana líquida renovável (HFRLM).....	8
 <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	 <b>10</b>
5.1 Uso de planejamento multivariado para otimização do sistema de pré - concentração ( HFRLM) por FAAS.....	10
5.2. Membrana cilíndrica hidrofóbica.....	10

5.3. Adição eletrólitos fortes na fase doadora.....	10
5.4. Seleção do solvente extrator.....	12
5.5. Estudo do pH da fase receptora e da concentração de EDTA.....	14
5.6 Estudo do pH da amostra e da concentração de DDTP.....	16
5.7. Estudo do volume de solvente, tempo e temperatura.....	18
5.8. Otimização do volume de amostra.....	21
5.9. Validação e parâmetros analíticos de mérito.....	22
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>25</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>26</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>29</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA1.</b> Sistema de pré-concentração (LPME). (A): microextração em fase líquida (LPME) empregando configuração em “U”. (B): do tipo “haste” (“rod-like”).....	3
<b>FIGURA 2.</b> Esquema dos modos de extração utilizados em microextração em fase líquida suportada por membranas HFRLM.....	4
<b>FIGURA 3.</b> Extração suportada por membrana líquida renovável empregando configuração em “U”.....	9
<b>FIGURA 4.</b> Estudo da força iônica através da adição de nitrato de sódio. Condições utilizadas: Concentração de chumbo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , volume de amostra 20 mL, tempo de extração 30 min, pH da amostra 2,0, concentração de DDTP de 0,05% (m/v), solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator 100 $\mu\text{L}$ , pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente.....	11
<b>FIGURA 5.</b> Superfície de resposta triangular obtida no estudo do tipo de solvente extrator na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb (II) $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH fase doadora 2,0, concentração DDTP 0,05% (m/v), tempo de extração de 30 min, pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100 $\mu\text{L}$ .....	13
<b>FIGURA 6.</b> Superfície de resposta obtida no estudo do pH da fase receptora e concentração de EDTA na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb (II) $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH fase doadora 2,0, concentração DDTP 0,05% (m/v), tempo de	

extração de 30 min, temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ , mistura de solventes 53,5%, 17,7%, e 28,8% de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente.....15

**FIGURA 7.** Superfície de resposta para otimização da concentração de DDTP e pH da fase doadora na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb (II) 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , tempo de extração de 30 min, pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ , mistura de solventes 53,5%, 17,7%, e 28,8% de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente.....17

**FIGURA 8.** Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Pb (II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Pb (II) 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pH da amostra de 3,0, concentração de DDTP de 0,005% (v/v), solução saturada de  $\text{NaNO}_3$ , pH da fase receptora de 9,5, concentração de EDTA de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , solvente extrator mistura de 53,5% / 17,7% / 28,8% (v/v) de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente. (a) temperatura de extração de 50°C; (b) volume de solvente de 50  $\mu\text{L}$ ; (c) tempo de extração de 30 min.....19

**FIGURA 9.** Curvas de calibração para extração de Pb (II) utilizando sistema de extração com membrana líquida renovável utilizando diferentes volumes de amostra nas condições previamente otimizadas e curva de calibração com injeção discreta do padrão com detecção por FAAS.....21



## ÍNDICE DE TABELAS

**TABELA 1.** Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.....07

**TABELA 2.** Parâmetros analíticos de mérito para determinação chumbo em amostras aquosas usando extração com HFRLM com membrana de PDMS nas condições otimizadas, com detecção por FAAS.....23

**TABELA 3.** Amostras de água para a verificação da exatidão do método.....24

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>F AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica em chama
<b>HFRLM</b>	Extração suportada por membrana líquida renovável
<b>DDTP</b>	O, O-dietilditiofosfato de amônio
<b>C18</b>	Polimetiloctadecil
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetra-acético
<b>RSD</b>	Desvio padrão relativo
<b>LOD</b>	Limite de detecção
<b>LOQ</b>	Limite de quantificação
<b>EF</b>	Fator de melhoramento
<b>SLM</b>	Extração líquido-líquido suportada por membranas
<b>MMLLE</b>	Extração líquido-líquido com membranas microporosas
<b>HF-LPME</b>	Microextração em fase líquida com fibras ocas
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano

## 1 - Resumo

O presente trabalho tem por finalidade, o desenvolvimento de um método analítico empregando a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) juntamente com a extração com membrana líquida renovável (HFRLM) para determinação de chumbo em amostras aquosas. As variáveis foram otimizadas usando planejamento fatorial completo em três níveis ( $N = 3^k$ ), superfícies triangulares e planejamento composto central. Os fatores escolhidos para otimização foram o tempo de extração, a concentração do complexante dietil ditil fosfato de amônio (DDTP), pH da amostra, pH da fase receptora, concentração de EDTA, tipo de solvente orgânico, volume de solvente orgânico e temperatura. As condições iniciais fixadas para o sistema HFRLM foram: volume de fase receptora de 165  $\mu\text{L}$ , para os experimentos de otimização a concentração de chumbo selecionada foi de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , volume de amostra de 20 mL e membrana capilar de PDMS de 9 cm de comprimento. Através das otimizações das variáveis analisadas e das superfícies de resposta obtidas das mesmas, os resultados encontrados foram pH da fase doadora 2,5 a 3, 25, concentração de DDTP de 0,005 a 0,01% (m/v), concentração de EDTA de 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  em pH de 9 a 10, solvente orgânico empregado foi a mistura de tolueno, hexano e acetato de butila nas proporções 53,5 / 17,6 / 28,8 % (v/v) no volume de 50  $\mu\text{L}$ , temperatura 50  $^{\circ}\text{C}$  e tempo de extração de 30 min. Para a obtenção dos parâmetros de mérito, foi construída uma curva de calibração utilizando volumes de amostra de 20 e 330 mL. Para o volume de 20 mL de amostra, obteve-se uma faixa linear de trabalho de 10-200  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $R = 0,9998$ ;  $\text{RSD} = 5,0 \%$  (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n = 5$ ); limite de detecção de 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; limite de quantificação de 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e fator de enriquecimento de 55. Para amostra de 330 mL, obteve-se uma faixa linear de trabalho de 1,0-12,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $R = 0,9996$ ;  $\text{RSD} = 4,0 \%$  (6,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n = 5$ ); limite de detecção de

0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; limite de quantificação de 0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  e fator de enriquecimento de 901.

**Palavras-chave:** Chumbo, extração suportada por membrana líquida renovável, espectrometria de absorção atômica em chama, otimização multivariada.

## 2- Introdução

Os metais apresentam um importante papel no sistema biológico dos seres vivos. Muitos destes elementos são indispensáveis e essenciais para a vida em concentrações em níveis traços, mas podem se tornar tóxicos em altas concentrações. Alguns metais não são essenciais e em baixas concentrações já apresentam alta toxicidade. Devido a este fato, o monitoramento destes elementos, em diversos tipos de amostras, tem despertado grande interesse em química analítica [1].

O chumbo apresenta abundância natural pequena na crosta terrestre. O chumbo tem diferentes usos na indústria, como na fabricação de baterias, produtos metálicos e dispositivos para bloquear irradiação por raios X. Devido a sua alta toxicidade, a quantidade de chumbo usada em gasolina, tintas, cerâmicas, entre outros, tem sido reduzida drasticamente nos últimos anos. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos e sistemas no organismo humano, e o mais sensível é o sistema nervoso, especialmente de crianças. Chumbo e seus compostos são considerados carcinogênicos [2,3].

A crescente preocupação com o meio ambiente e a saúde humana exige o aprimoramento de técnicas analíticas para determinação e quantificação dos poluentes nas águas e, entre tais poluentes encontram-se elementos metálicos tóxicos. Esses metais encontram-se, em geral, em concentração traço, por isso a necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos para determinações quantitativas compatíveis com os crescentes níveis de exigência.

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) é uma técnica bastante seletiva para a determinação elementar. Em relação à forma de atomização, a técnica com chama (F AAS - do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), oferece uma análise simples, rápida, precisa e de baixo custo. Devido à baixa concentração dos analitos em amostras ambientais e a complexidade da matriz, aliado à sensibilidade limitada da técnica de detecção, geralmente é requerida uma etapa prévia de preparação da amostra, que envolva pré-concentração.

Atualmente, as técnicas de pré-concentração mais utilizadas são a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida [4]. Destacam-se, ainda, avanços obtidos na miniaturização das técnicas clássicas tais como: a microextração em fase sólida, microextração em fase líquida e extrações com membranas. [5]

As técnicas de extrações com membranas vêm se destacando, pois, minimizam os problemas apresentados pelas outras técnicas mais tradicionais como: alto consumo de solventes, alto custo do material, no caso de extração em fase sólida, a retenção insuficiente de compostos polares, e no caso da extração líquido-líquido convencional, formação de emulsões, necessidade de etapa de separação de fases e dificuldade de automação [4].

Há um grande número de técnicas baseadas em membranas sugeridas como alternativas aos procedimentos tradicionais. Dentre elas tem - se: a extração líquido-líquido suportada por membranas (SLM), extração líquido-líquido com membranas microporosas (MMLLE), microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LPME) e a extração suportada por membrana líquida renovável HFRLM [6].

A técnica extração suportada por membrana líquida renovável (HFRLM) pode ser considerada uma evolução dos métodos de microextração com solventes. Uma modificação da SLM, introduzida por Zhongqi Ren et al [7-8] que tem como objetivo melhorar a estabilidade do sistema SLM. Neste sistema o solvente extrator é adicionado na amostra, resultando em uma solução com alta razão de volume aquoso/orgânico, que é agitada no lado externo da membrana. Devido à afinidade da fase orgânica com a membrana hidrofóbica, uma camada fina do solvente é mantida na interface entre a amostra e a membrana.

A força de cisalhamento devido à agitação leva à formação de micro-gotas nesta camada de solvente que se desprendem e são dispersas na amostra acarretando um enorme aumento na área de contato entre o solvente extrator e a amostra. Simultaneamente estas microgotas são reintroduzidas na camada de solvente, levando à renovação da membrana líquida, que pode acelerar a taxa de transferência de massa, reduzindo significativamente a resistência à transferência de massa na camada hidrodinâmica da interface amostra/membrana. A espessura da

camada de solvente orgânico entre a fase doadora e a membrana é correspondente à resistência à transferência de massa, sendo grandemente reduzida com o aumento da agitação. O volume adicional de solvente orgânico na fase doadora é necessário apenas para renovação contínua da membrana líquida, renovando as perdas causadas por solubilidade e emulsificação, evitando a degradação da membrana.

Há duas configurações principais ([Figura 1](#)) em que a HFRLM é empregada: a) configuração em “U”, utilizando duas microseringas conectadas à membrana e b) configuração em “haste”, onde somente uma microseringa é utilizada para injetar e coletar a fase receptora. [9]

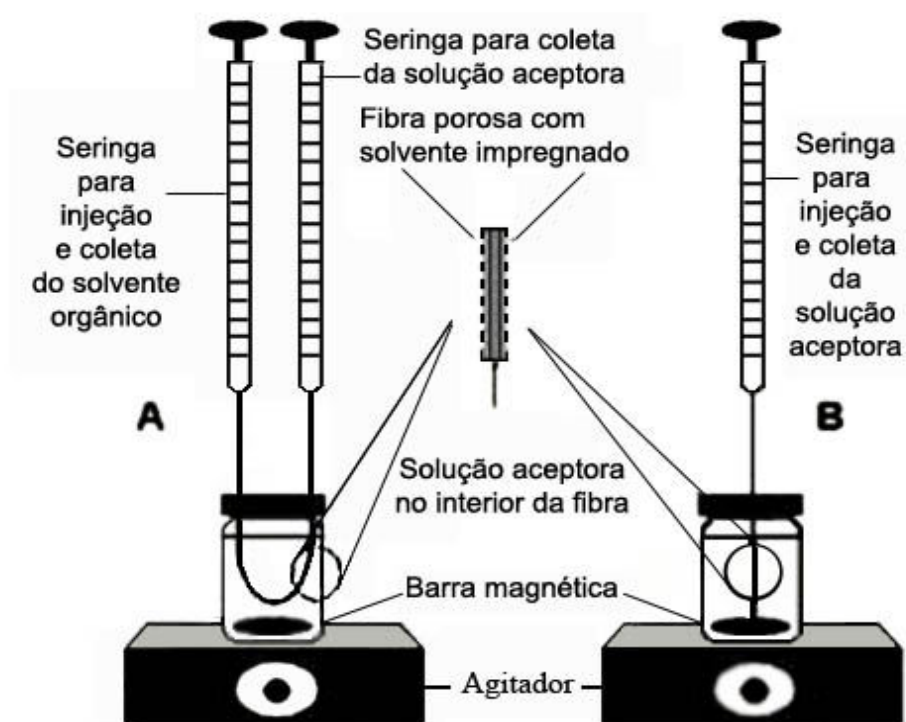
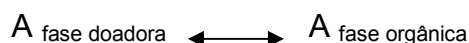


Figura 1. Sistema de pré-concentração (HFRLM). (A): Extração suportada por membrana líquida renovável empregando configuração em “U”. (B): e do tipo “haste” (“rod-like”).

A técnica pode ser empregada em dois modos: duas ou três fases, de acordo com as características do analito em questão ([Figura 2](#)).

No sistema de duas fases, o analito é extraído da amostra aquosa (fase doadora) através de um solvente orgânico imiscível em água, sendo que o mesmo solvente é a fase receptora presente no interior da membrana. O processo de extração no sistema de duas fases pode ser ilustrado da seguinte maneira:



O equilíbrio é caracterizado pela razão de distribuição  $K_{\text{org/aquoso}}$ , a qual é definida como a razão da concentração do analito A na fase orgânica e na fase doadora no equilíbrio de extração.

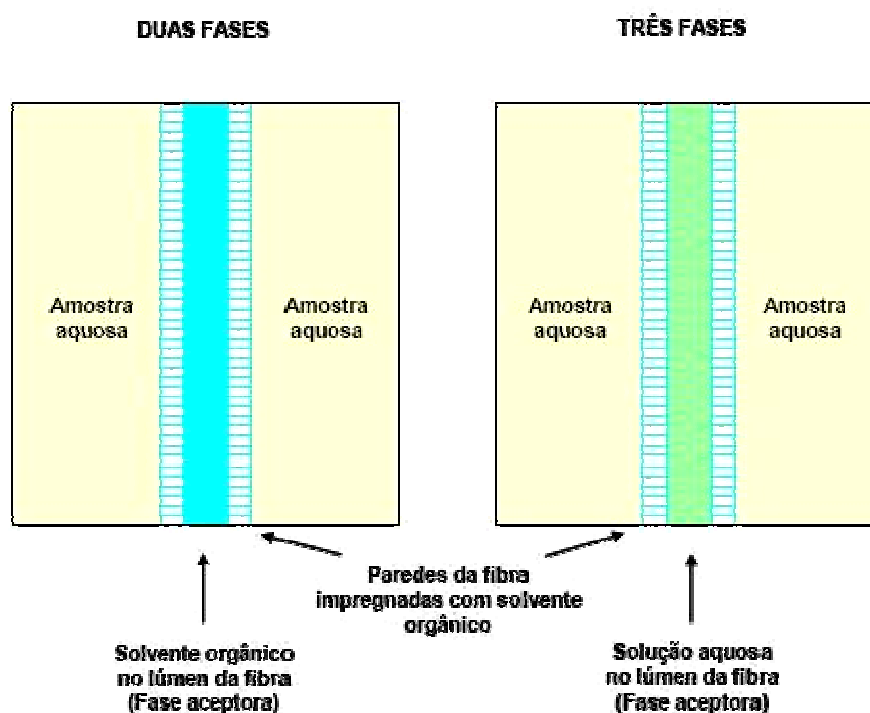


Figura 2. Esquema dos modos de extração utilizados em microextração em fase líquida suportada por membranas HFRLM.

Para obtenção de resultados favoráveis neste modo de extração, o analito deverá ser moderadamente ou altamente hidrofóbico, podendo conter grupos ionizáveis ácidos ou básicos.

No modo de três fases, o analito é extraído de uma amostra fase doadora



através de um solvente orgânico imiscível em água presente em excesso na amostra, que se solubiliza na membrana, passando para a fase receptora presente no interior da membrana. A fase orgânica atua como uma barreira entre as fases receptora e doadora (ambas aquosas), impedindo o contato entre as duas fases.

O processo no modo de extração de três fases pode ser ilustrado da seguinte maneira:

A fase doadora  $\longleftrightarrow$  A fase orgânica  $\longleftrightarrow$  A fase receptora

O equilíbrio é caracterizado pela razão de distribuição  $K_{org/d_{aq}}$  e  $K_{a_{aq}/org}$ , a qual é definida como a razão de distribuição no equilíbrio entre as fases orgânica (org) e doadora ( $d_{aq}$ ) e fases receptora ( $a_{aq}$ ) e orgânica (org), respectivamente. [10]

Assim, o presente trabalho tem por finalidade o desenvolvimento e a otimização de um método analítico empregando a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) juntamente com a HFRLM para determinação de chumbo em amostras aquosas.

## **3- Objetivos**

### **3.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um método de extração suportada por membrana líquida renovável para determinação de metais por F AAS e estudá-lo quanto à sua aplicabilidade na quantificação de chumbo.

### **3.2 Objetivos Específicos**

- Otimizar os parâmetros operacionais da HFRLM para a extração/pré-concentração de chumbo em concentrações traço de soluções aquosas utilizando ferramentas multivariadas, como planejamento fatorial completo em três níveis, planejamento de misturas com superfície triangular e planejamento composto central.
- Avaliar precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação das extrações para o sistema proposto.
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras aquosas.

## 4- Materiais e métodos

### 4.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Varian, Victória, Austrália), equipado com atomizador em chama, lâmpada de catodo oco (Hitachi, HLA-4S) e corretor de fundo de lâmpada de deutério foi usado para a determinação de chumbo. As leituras de absorvância foram realizadas conforme as condições operacionais mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.

<i>Parâmetro</i>	
Comprimento de onda (nm)	217,0
Corrente da lâmpada (mA)	5,0
Largura da fenda (nm)	1,0
Altura do queimador (mm)	13,0
Vazão de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2,0
Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )	10,0
Taxa de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	5,0
Avaliação do sinal	Área de pico

Um medidor de pH Mettler Toledo foi usado para ajustar o pH das soluções. Um agitador magnético da Microquímica, modelo MQAMA 301 foi usado para agitação das soluções e um banho termostatizado da Microquímica modelo MQBTC 99-20 foi usado para o controle da temperatura. Membrana tubular oca de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com espessura de 178  $\mu\text{m}$ , adquirido da New Age Industries (Southampton, PA, USA). Os dados da otimização foram tratados no software estatístico Statistica 6.0 (StatSoft inc, OK, USA)

## **4.2. Reagentes**

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q<sup>®</sup> da Millipore<sup>®</sup> (Bedford, MA, USA). Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Toda a vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro, mantida durante uma noite em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e a seguir novamente lavada com água deionizada.

Soluções de trabalho foram preparadas, diariamente, a partir de diluições adequadas de uma solução estoque de chumbo 1000 mg L<sup>-1</sup> (Carlo Erba, Milão, Itália).

O agente complexante O, O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP) foi fornecido por (Aldrich Chemical Co, Milwaukee, USA) e usado após a purificação em uma coluna de sílica gel C18 (Merck).

Nitrato de sódio (Nuclear) foi utilizado para estudar o efeito “salting-out.” Tolueno (Tedia, Fairfield, OH, USA), hexano (Tedia) e acetato de butila (Vetec, São Paulo, Brazil) foram usados como solventes extratores. Uma solução de EDTA (Vetec) foi usada como fase receptora.

Amostras ambientais de água do rio Araranguá (Araranguá, SC, Brasil), rio Carreiro (Serafina Corrêa, RS, Brasil) e água do mar (Praia do Moçambique, Florianópolis, SC, Brasil) foram usadas para verificar a exatidão do método proposto.

## **4.3. Procedimento para extração suportada por membrana líquida renovável (HFRLM)**

O sistema de pré-concentração que foi utilizado neste trabalho foi a extração suportada por membrana líquida renovável empregando a configuração em “U”. Optou-se por este tipo de configuração, pois a mesma permite utilizar um comprimento maior da membrana e, aumentando-se a área de contato acredita-se ter uma maior eficiência na extração do analito. Na Figura 3 é ilustrado o sistema que foi empregado na etapa de pré-concentração.

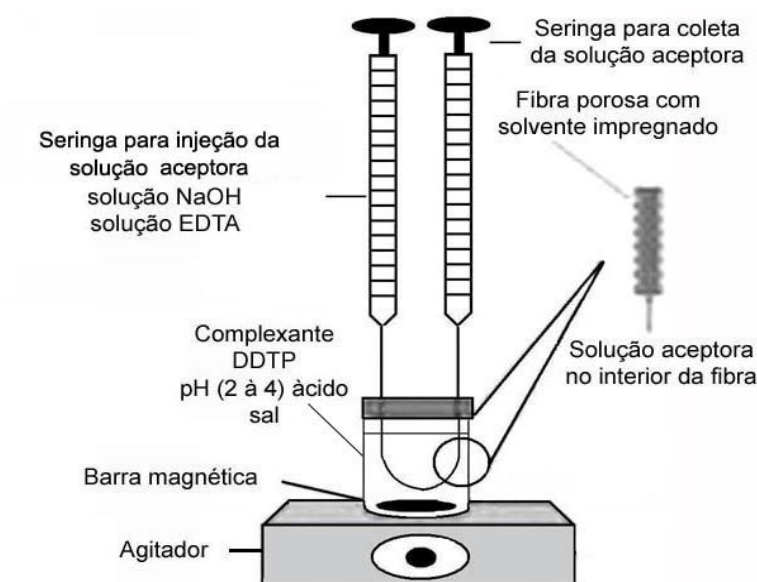


Figura 3. Extração suportada por membrana líquida renovável empregando configuração em “U”.

O procedimento geral para extração de Pb (II) em amostras aquosas por extração suportada por membrana líquida renovável está descrito a seguir. Um frasco de 40 mL é usado para extração, onde adicionou-se 20 mL de amostra, fortificada com  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , o complexante DDTP 0,05% (m/v),  $100 \mu\text{L}$  de solvente extrator e  $\text{HNO}_3$  1M para correções dos valores de pH. Um segmento de membrana de PDMS de 9 cm de comprimento tem suas extremidades fixadas nas agulhas de duas micro-seringas de  $250 \mu\text{L}$ . Uma das micro-seringas contém previamente a fase receptora no volume de  $165 \mu\text{L}$ , sendo a fase receptora constituída de uma solução de EDTA 0,01M e uma solução de NaOH 0,1 M na qual foi utilizada para correções dos valores de pH. Sendo assim, a fase receptora foi então introduzida no interior da membrana. Este sistema contendo a membrana fixada e preenchida com a fase receptora é mergulhado na amostra para que ocorra o processo de extração. Após o procedimento de extração, a outra micro-seringa é utilizada para recolher o extrato concentrado a partir do interior da membrana e este é injetado no F AAS. A temperatura da amostra é mantida constante durante todo o processo utilizando-se para tanto um banho termostatizado. Para a construção da curva de calibração utilizaram-se ainda frascos confeccionados com volume de 340 mL. A mesma

seqüência é utilizada quando se usa um frasco de maior capacidade, onde 330 mL de amostra são adicionados, somando-se ao DDTP e solvente extrator, sempre mantendo as mesmas concentrações ou razão de fase entre solvente orgânico e amostra em relação ao frasco de menor capacidade.

## **5. Resultados e Discussão**

### **5.1 Uso de planejamento multivariado para otimização do sistema de pré - concentração ( HFRLM) por FAAS.**

Inicialmente, todo o procedimento foi otimizado usando o método multivariado. Logo, alguns parâmetros para a microextração em fase líquida foram avaliados: tipo de membrana capilar, seleção do solvente orgânico, pH da fase doadora, tempo de extração, pH da fase receptora, adição de sais na fase doadora.

### **5.2. Membrana cilíndrica hidrofóbica**

As membranas capilares empregadas em LPME devem ser hidrofóbicas, além de compatíveis com os solventes orgânicos utilizados. Tais requisitos são cumpridos pelas membranas baseadas em PDMS, disponíveis comercialmente. Outra característica desejável é a espessura da parede (160  $\mu\text{m}$ ), oferecendo excelente estabilidade mecânica durante a extração. Com base nestas propriedades, optou-se pelo desenvolvimento do método empregando-se membranas capilares de PDMS [11].

### **5.3. Adição de eletrólitos fortes na fase doadora**

A adição de eletrólitos fortes à solução da amostra provoca variação na força iônica do meio, sendo assim pode influenciar de maneira significativa no processo de extração. Em certos casos, o aumento da força iônica provoca redução na solubilidade do analito na matriz, devido ao efeito denominado salting-out. [10] Neste processo, as moléculas de água hidratam os íons adicionados, ocorrendo então à

redução de moléculas do analito dissolvidos na solução aquosa por mecanismo de competição. Desta forma, aumentando-se a concentração de eletrólitos na fase doadora as moléculas de água terão preferencialmente interação com o eletrólito, liberando o complexo DDTP-Pb(II), para que este tenha uma maior interação com o solvente orgânico.

A fim de verificar este efeito foi estudada a adição de nitrato de sódio à amostra. O resultado pode ser visto na Figura 4.

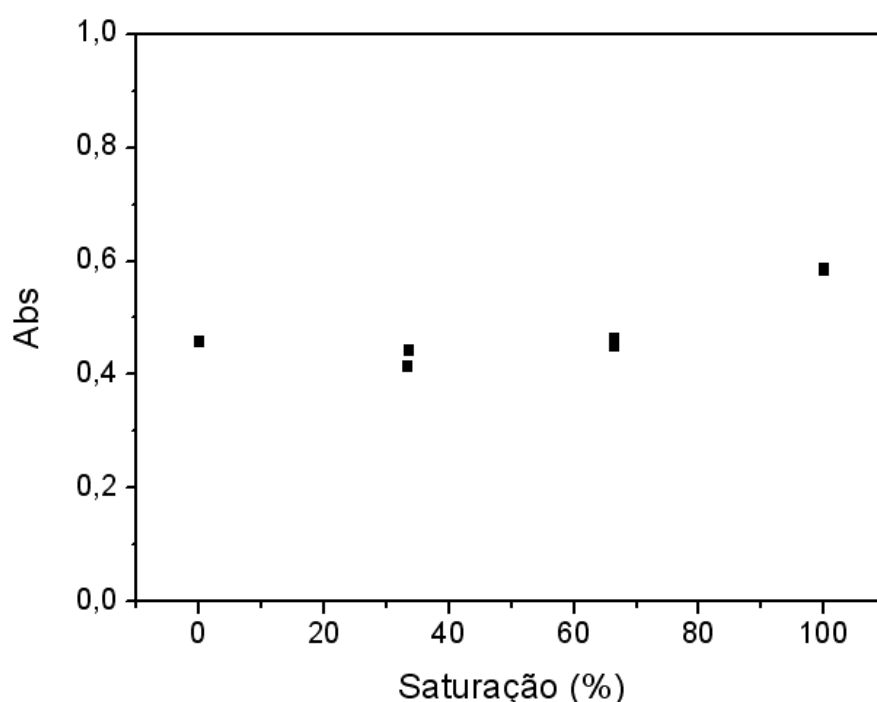


Figura 4. Estudo da força iônica através da adição de nitrato de sódio. Condições utilizadas: Concentração de chumbo  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , volume de amostra 20 mL, tempo de extração 30 min, pH da amostra 2,0, concentração de DDTP de 0,05% (m/v), solvente extrator tolueno, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ , pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA  $10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente.

Uma resposta constante foi observada com a adição de nitrato de sódio até 66% da saturação, sendo que ao se atingir a saturação ocorre um incremento no sinal analítico de cerca de 30%. No entanto o ganho de sinal não justifica a utilização do sal, principalmente quando se utiliza altas temperaturas de extração, visto que a

solubilidade do nitrato de sódio aumenta bastante com o aumento da temperatura. Além disso, quando se utiliza volumes maiores de amostra, a utilização do nitrato de sódio torna o custo da extração proibitivo.

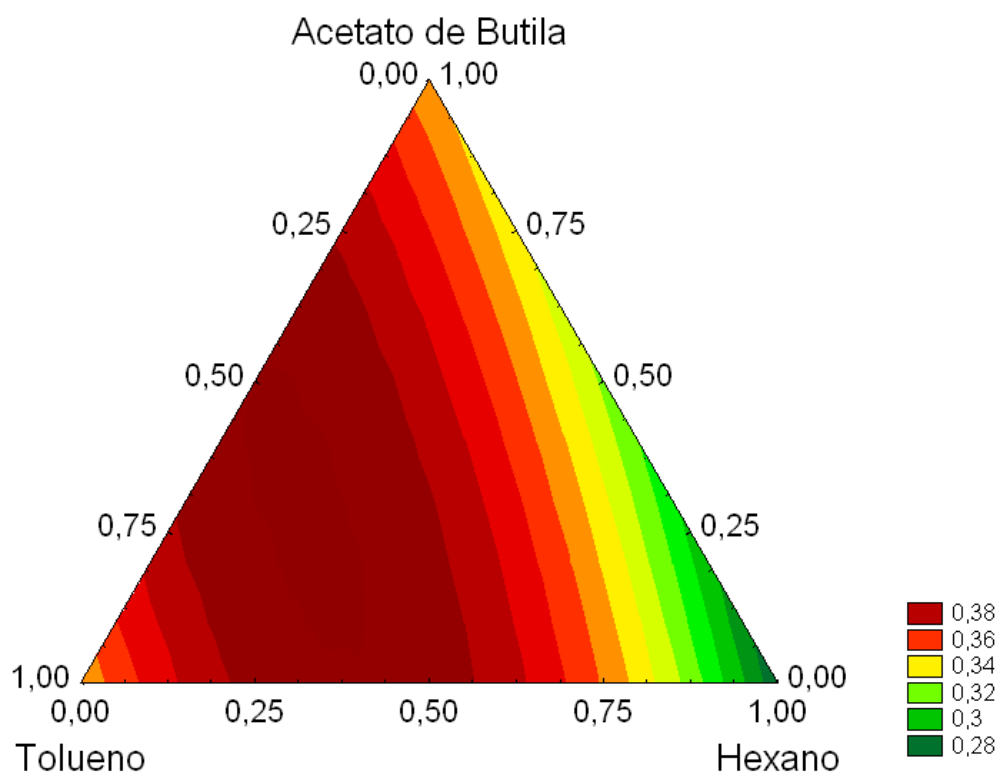
#### **5.4. Seleção do solvente extrator**

Um solvente apropriado para ser utilizado na técnica HFRLM deve apresentar algumas características como baixa solubilidade em água, baixa volatilidade, compatibilidade com a membrana e um coeficiente de partição significativo do analito complexado com relação ao solvente [12]. Assim, para se obter tal coeficiente o solvente deve apresentar polaridade semelhante à polaridade do complexo DDTP-Pb(II).

Um planejamento de superfície triangular foi utilizado para estudar o efeito do tipo de solvente, com uma vantagem substancial de estudar o efeito dos solventes puros e também suas misturas. Os solventes utilizados foram: tolueno, acetato de butila e hexano.

A partir dos resultados dos experimentos realizados (**anexo 01**) construiu-se uma superfície de resposta triangular (**Figura 5**), que foi utilizada para a obtenção do valor ótimo da variável tipo de solvente.





**Figura 5:** Superfície de resposta triangular obtida no estudo do tipo de solvente extrator na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb(II) 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pH fase doadora 2,0, concentração DDTP 0,05% (m/v), tempo de extração de 30 min, pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ .

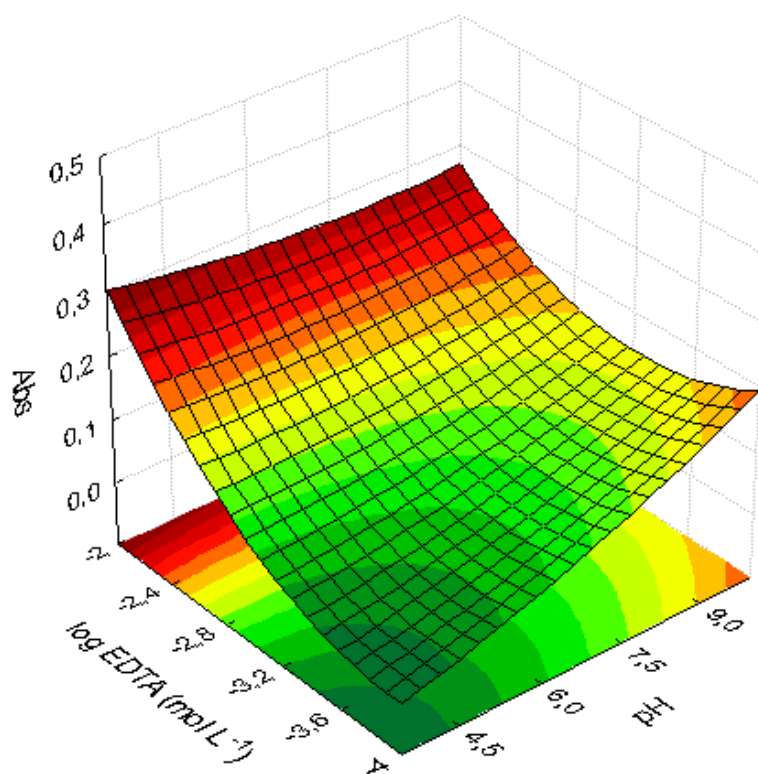
A Figura 5 mostra uma região de máximo obtida para uma mistura dos solventes. A condição ótima escolhida foi a mistura com proporções 53,5% / 17,7% / 28,8% (v/v) de tolueno, hexano e acetato de butila, respectivamente. Estas condições foram mantidas durante o restante do trabalho.

### 5.5. Estudo do pH da fase receptora e da concentração de EDTA

No sistema de extração HFRLM de três fases a formação do complexo de DDTP-Pb(II) na fase doadora ocorre em meio ácido, desta forma o pH da fase receptora deverá estar na faixa básica, promovendo a quebra do complexo que contém o analito e liberando-o na fase receptora. [10]. A adição de EDTA, que complexa com o  $\text{Pb}^{2+}$  com uma elevada constante de formação, pode provocar um deslocamento no equilíbrio de fases no sentido da fase receptora, prendendo o analito de forma a tornar o processo de extração exaustivo. Com base nisso, foi feito um planejamento fatorial completo em três níveis das variáveis pH da fase receptora e concentração de EDTA.

Os seguintes valores de pH da fase receptora foram estudados: 3,5, 7,25 e 10,0 e as concentrações de EDTA estudadas foram :  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir dos resultados dos experimentos realizados (**anexo 02**) construiu-se uma superfície de resposta (**Figura 6**), que foi utilizada para a obtenção dos valores ótimos das variáveis estudadas.



**Figura 6:** Superfície de resposta obtida no estudo do pH da fase receptora e concentração de EDTA na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb (II)  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH fase doadora 2,0, concentração DDTP 0,05% (m/v), tempo de extração de 30 min, temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ , mistura de solventes 53,5%, 17,7%, e 28,8% de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente.

Os resultados mostrados pela Figura 6 são bastante interessantes. Para baixas concentrações de EDTA, o pH da fase receptora exerce um efeito bastante significativo no sinal analítico, com um aumento do sinal conforme o aumento do pH. Este comportamento é esperado, uma vez que a força motriz deste sistema de extração é a quebra do complexo DDTP-Pb(II) na fase receptora com o aprisionamento do analito. Pode-se observar também que com concentrações mais altas de EDTA o pH da fase receptora já não exerce efeito significativo no sinal analítico. Isto se deve ao fato de que a quebra do complexo DDTP-Pb(II) se dá pelo deslocamento do ligante DDTP pelo ligante EDTA, formando o complexo EDTA-

Pb(II), sendo este um complexo negativamente carregado, que não apresenta interação com a membrana e com o solvente orgânico, desta forma prendendo o analito na fase receptora.

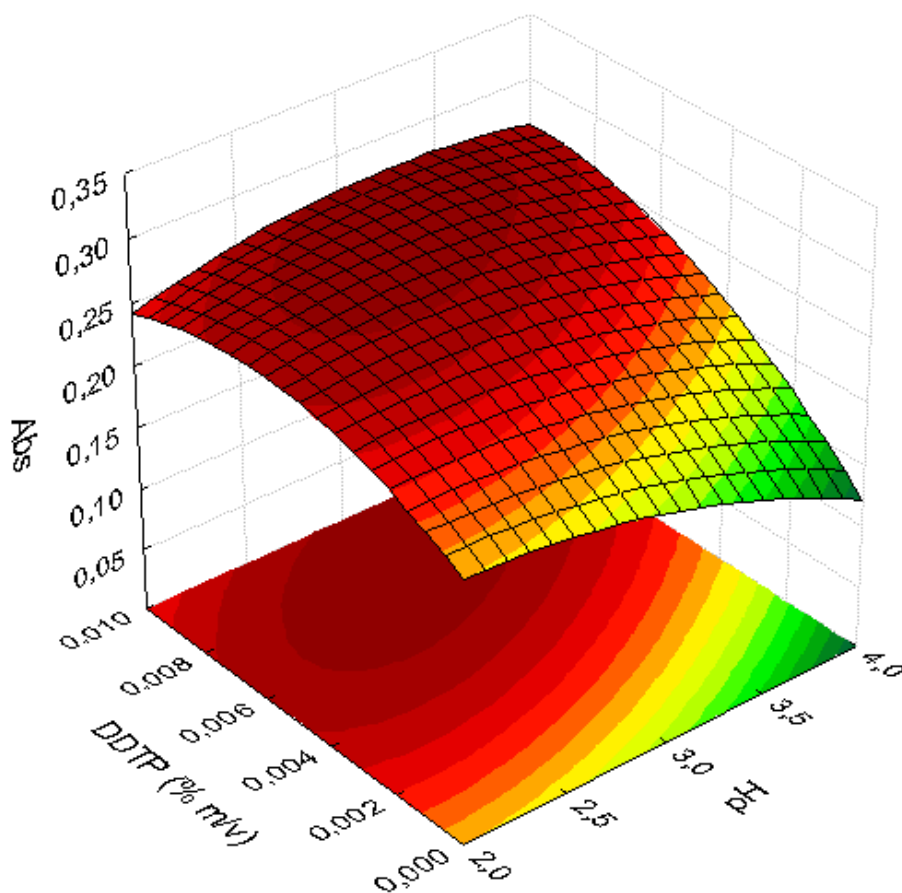
Como condição ótima foi então fixada para os estudos posteriores a concentração de EDTA de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> e o pH da fase receptora na faixa de 9 a 10.

## **5.6 Estudo do pH da amostra e da concentração de DDTP**

Diversos fatores foram responsáveis para a escolha de DDTP como agente complexante, tal como sua solubilidade em água, sua estabilidade elevada em meios ácidos e sua capacidade de complexar metais, entre eles o chumbo (II). [13] Para encontrar a melhor condição de extração, foi feito um planejamento fatorial completo em três níveis, onde estudou-se a concentração de DDTP e o pH da amostra.

Os seguintes valores de pH da amostra foram estudados: 2,0, 3,0 e 4,0 e as concentrações de DDTP estudadas foram de 0,0010%, 0,0055% e 0,0100% (m/v).

A partir dos resultados dos experimentos realizados (**anexo 03**) construiu-se uma superfície de resposta (**Figura 7**), que foi utilizada para a obtenção dos valores ótimos das variáveis estudadas.



**Figura 7:** Superfície de resposta para otimização da concentração de DDTP e pH da fase doadora na extração de chumbo utilizando sistema de extração HFRLM e detecção por FAAS. Condições experimentais: volume de amostra 20mL, Pb(II)  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , tempo de extração de 30 min, pH da fase receptora 9,0, concentração de EDTA  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ambiente, volume de solvente extrator 100  $\mu\text{L}$ , mistura de solventes 53,5%, 17,7%, e 28,8% de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente.

Quando se reduz a concentração de DDTP na amostra, observa-se que o pH exerce um efeito significativo, sendo a extração beneficiada pela diminuição do pH. Com as máximas concentrações estudadas observa-se que o pH pouco influencia a eficiência da extração na faixa estudada, sendo este efeito causado provavelmente devido à uma compensação no equilíbrio de formação do complexo DDTP-Pb(II) devido ao excesso de ligante. Desta forma concentrações maiores do ligante DDTP possibilitam a variação do pH da amostra sem mudanças significativas no sinal analítico. Observa-se uma região de máximo com pH da amostra na faixa de 2,5 a 3,5 e concentrações de DDTP na faixa de 0,005 a 0,01% (m/v).

### 5.7. Estudo do volume de solvente, tempo e temperatura.

A eficiência da extração na HFRLM em três fases depende da transferência de massa do analito da amostra para a fase orgânica (solvente) e, após a passagem pela membrana, para a fase receptora, que se encontra no interior da membrana e também possui natureza aquosa. Visto que a transferência de massa é um processo dependente do tempo, a influência do tempo de extração deve ser verificado [14].

Assim como em outras técnicas de microextração (ex: SPME), a HFRLM é um processo dependente do equilíbrio, normalmente se necessita de um período de exposição razoável para alcançá-lo [15]. Neste caso, a quantidade máxima a ser extraída será atingida quando o equilíbrio for atingido [16].

Quando se trata de técnicas de extração baseados na difusividade do analito, espera-se que a temperatura de extração exerça um efeito significativo. Além da influencia na difusão, a temperatura também influencia na viscosidade da amostra, que também está diretamente relacionada à difusividade do analito.

A equação de Einstein-Stokes (1) é uma fórmula para o cálculo da difusividade browniana, onde a difusividade do analito varia diretamente com a temperatura absoluta e inversamente com a viscosidade e o raio molecular.

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \quad (1)$$

Onde:

D = Difusividade Browniana;

k = Constante de Boltzmann;

T = Temperatura absoluta (K);

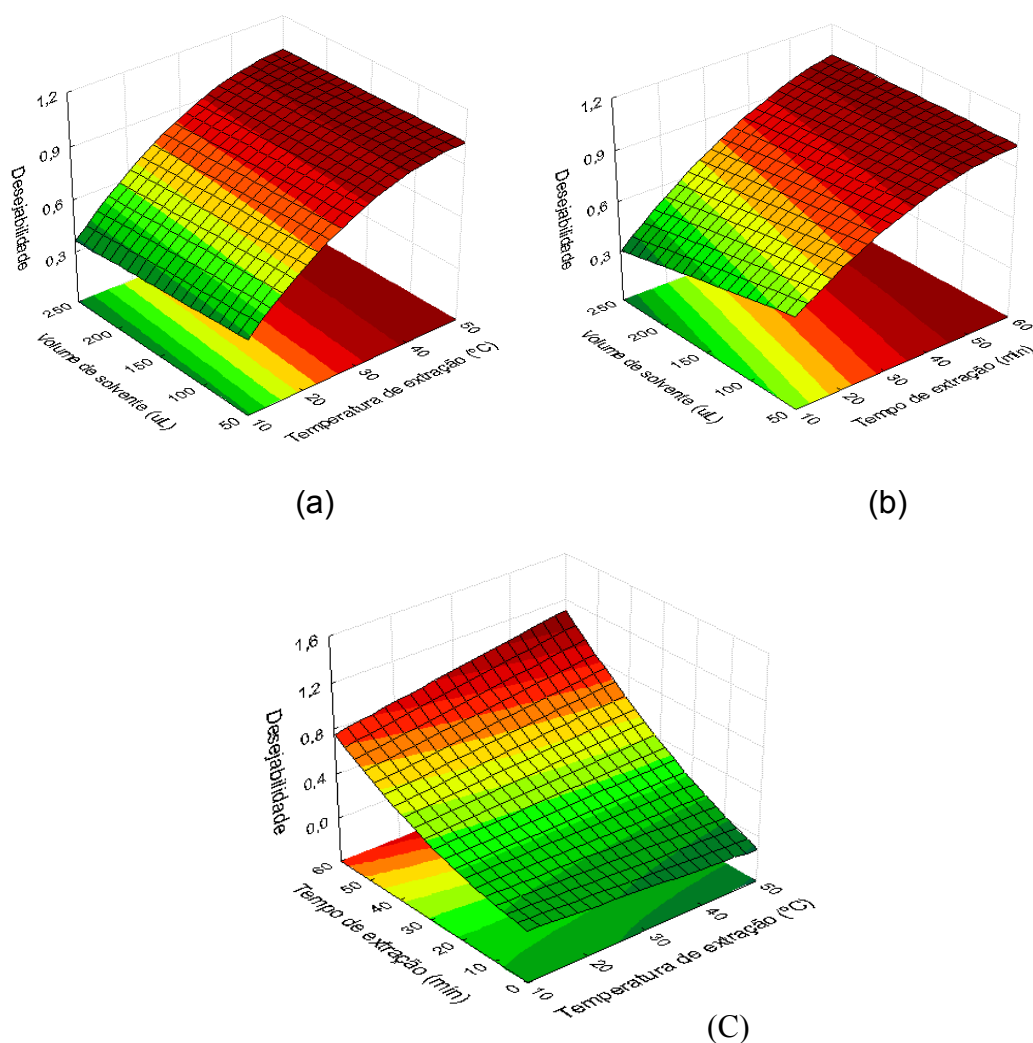
r = Raio da molécula;

$\Pi$  = 3.1415 ( $\pi$ );

$\mu$  = Viscosidade do meio.

Além dos efeitos citados anteriormente, a temperatura também influi na solubilidade do solvente extrator na amostra, uma das causas de degradação (degeneração) da membrana líquida na SLM. Na técnica de HFRLM espera-se que esta degradação não ocorra devido ao excesso de solvente presente na amostra, o que causa a renovação contínua da membrana líquida.

O estudo destas variáveis foi realizado através de um planejamento composto central. A partir dos resultados apresentados (**anexo 04**) construiu-se três superfícies de resposta nas condições ótimas (**Figuras 8.a, 8.b e 8. c**) para demonstrar os resultados obtidos.



**Figura 8.** Estudo do efeito da temperatura e tempo de extração e do volume de solvente extrator na extração de Pb(II) por HFRLM com membrana de PDMS e detecção por FAAS. Condições experimentais: Pb(II)  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH da amostra de 3,0, concentração de DDTP de 0,005% (m/v), pH da fase receptora de 9,5, concentração de EDTA de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , solvente extrator mistura de 53,5% / 17,7% / 28,8% (v/v) de tolueno, hexano e acetato de butila respectivamente. (a) temperatura de extração de  $50^{\circ}\text{C}$ ; (b) volume de solvente de  $50 \mu\text{L}$ ; (c) tempo de extração de 30 min.

As Figuras 8.a e 8.c indicam que com o aumento do tempo de extração ocorre um aumento do sinal analítico. O tempo necessário para alcançar o equilíbrio de extração está acima da faixa de tempo estudado, conforme indicado pelas superfícies 8.a e 8.c. Desta forma, dentro da faixa estudada, procurando um compromisso entre a frequência analítica e a sensibilidade do método, utilizou-se um tempo de extração correspondente a 30 minutos, que resulta em sinal correspondente a mais de 80% em relação ao tempo máximo estudado, utilizando a temperatura ótima.

As Figuras 8.b e 8.c indicam que com o aumento da temperatura de extração há um aumento do sinal analítico dentro da faixa estudada. Temperaturas acima de 50 °C não foram estudadas devido a perda de estabilidade operacional do sistema, como desprendimento da membrana. Observa-se na Figura 8.c a interação entre a temperatura e o tempo de extração, através da inclinação das linhas que limitam as regiões de ótimo. Estas linhas mostram que utilizando temperaturas maiores de extração o mesmo sinal analítico é obtido com um menor tempo de extração. Estes resultados estão coerentes com a equação de Einstein-Stokes, onde com um aumento na temperatura ocorre um aumento na difusividade, acelerando o processo de transferência de massa do complexo através da membrana. A temperatura de extração utilizada foi então fixada em 50°C.

Por fim, a Figura 8.a mostra que a utilização de um volume de solvente menor leva a uma melhora do sinal analítico. Este efeito provavelmente se deve ao fato de um aumento do volume de solvente causar a diluição do complexo na fase orgânica, o que prejudica o sinal por diminuir o efeito de gradiente de concentração do complexo entre a região externa e interna da membrana. Não houve interação significativa entre a temperatura de extração e o volume de solvente extrator. O volume de solvente extrator foi então fixado em 50 µL.



## 5.8 Otimização do volume de amostra

Na procura de melhores limites de quantificação, uma das alternativas mais simples é o aumento no volume de amostra analisada. Neste trabalho utilizou-se 2 volumes: 20 mL e 330 mL. Todas as condições otimizadas para o volume de 20 mL foram mantidas, e o volume de solvente extrator foi aumentado para manter a mesma razão entre as fases. O comprimento da membrana foi mantido o mesmo. Os resultados obtidos com ambos os sistemas foram idênticos com a adição de massas idênticas do padrão, sendo o sinal analítico função da massa de analito presente na amostra, e não de sua concentração. Isso implica na possibilidade de utilizar volumes maiores quando se deseja maior sensibilidade.

A Figura 9 representa as curvas de calibração utilizando o sistema com 20 mL de amostra e com 330 mL de amostra, assim como uma curva de calibração com injeção discreta do padrão, sem pré-concentração.

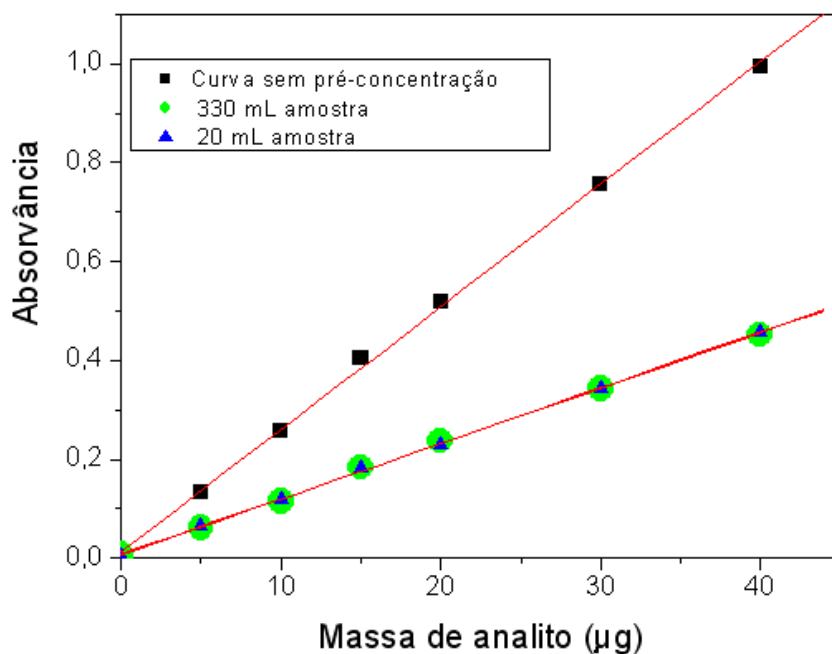


Figura 9. Curvas de calibração para extração de Pb(II) utilizando sistema de extração com membrana líquida renovável utilizando diferentes volumes de amostra nas condições previamente otimizadas e curva de calibração com injeção discreta o padrão com detecção por FAAS.

## 5.9 Verificação da exatidão e parâmetros analíticos de mérito

Após a otimização do processo obteve-se os parâmetros analíticos de mérito. Os resultados podem ser vistos nas **Tabelas 2 e 3**. As curvas obtidas para o sistema de 20 mL e 330 mL são dadas pelas equações (2) e (3) respectivamente:

$$\text{Abs} = 0,00691 \pm 0,00227 + (0,00226 \pm 0,00002) [\text{Pb(II)}] \quad (2)$$

$$\text{Abs} = 0,00832 \pm 0,00317 + (0,03688 \pm 0,00048) [\text{Pb(II)}] \quad (3)$$

O limite de detecção, que representa a menor concentração de analito que pode ser detectado, foi calculado como sendo 3 vezes o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração dividido pelo coeficiente angular da mesma curva e o limite de quantificação, que representa a menor concentração de analito que pode ser quantificado, foi calculado como sendo 10 vezes o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração dividido pelo coeficiente angular da mesma.

A obtenção do desvio padrão relativo foi feito através de 5 repetições do ponto da curva correspondente à concentração de 100 e 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  para as curvas utilizando 20 e 330 mL de amostra respectivamente, dividindo-se o desvio padrão das 5 medidas pela média e multiplicando por 100.

O fator de melhoramento ou fator de pré-concentração foi obtido pela razão da sensibilidade entre as curvas de calibração com e sem pré-concentração, curvas essas levando em conta a absorvância versus a massa de analito. Então faz-se a multiplicação deste valor pela razão de volume entre a amostra e a fase receptora.

**Tabela 2** - Parâmetros analíticos de mérito para determinação chumbo em amostras aquosas usando extração com HFRLM com membrana de PDMS nas condições otimizadas, com detecção por FAAS.

	20 mL amostra	330 mL amostra
Limite de detecção	3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantificação	10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$
RSD	5%	4%
Faixa linear*	10,0 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,0 – 12,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
Coeficiente de correlação (R)	0,9998	0,9996
Fator de enriquecimento (EF)	55	901

\* Faixa linear de trabalho estudada

Para verificar a exatidão do método foram analisadas duas amostras de água, sendo uma água marinha, proveniente da praia do Moçambique, Florianópolis-SC, Brasil e outra do Rio Araranguá, Araranguá-SC, Brasil. O sistema utilizado foi o de maior capacidade volumétrica para melhorar a sensibilidade do método. As análises foram feitas em triplicata. Os resultados estão expressos na Tabela 7.

**Tabela 3** – Amostras de água para a verificação da exatidão do método.

Amostra	Encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Fortificado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Praia moçambique	< LD	9,0	$6,4 \pm 0,3$	71,1
Rio Araranguá	$2,1 \pm 0,2$	9,0	$11,4 \pm 0,4$	103,3

A amostra de água do mar foi utilizada para testar a tolerância a interferentes. O resultado mostrado na Tabela 7 sugere uma baixa tolerância a interferentes inorgânicos. Esta matriz possui uma série de sais, tais como cloretos e sulfatos, que são capazes de formar compostos insolúveis com o chumbo, competindo com o complexante DDTP, dificultando a extração do chumbo a partir da amostra.

Para amostra de água do rio Araranguá os resultados foram muito bons. O método foi capaz de detectar e quantificar chumbo nesta amostra. O nível encontrado está abaixo do máximo permitido pela resolução 357 de 17 de Março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que permite até  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em água doce – Classe I.

## 6 – Conclusão

A técnica HFRLM mostrou-se uma alternativa bastante viável para a preparação da amostra, o que possibilitou a obtenção de um método com precisão e grande eficiência de extração do analito em amostras aquosas. Essa técnica ainda apresenta a vantagem de uso praticamente nulo de solventes orgânicos, indo ao encontro dos princípios da chamada Química Verde.

A otimização multivariada mostrou-se uma ferramenta adequada para obtenção das condições ótimas de extração do sistema HFRLM para a determinação de  $Pb^{2+}$ , tendo como vantagem o número reduzido de experimentos necessários para a otimização do procedimento.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a amostra do Rio Araranguá analisada está livre de contaminação, considerando a espécie determinada, uma vez que o teor encontrado estava abaixo do limite máximo permitido pela Legislação Brasileira. Porém na amostra de água do mar os resultados mostraram baixa tolerância a interferentes inorgânicos. Esta matriz possui uma série de sais, tais como cloretos e sulfatos, que são capazes de formar compostos insolúveis com o chumbo, competindo com o complexante DDTP, dificultando a extração do chumbo a partir da amostra.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. WANG, E. H. HANSEN, B. GAMMELGAARD, **Flow injection on-line dilution for multi-element determination in human urine with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry**. Talanta 55 (2001) 117–126.
- [2] B. WELZ, M. SPERLING, **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd ed., Wiley-VCH, Alemanha, 1999.
- [3] M.G. KORN, J.B. DE ANDRADE, D.S. DE JESUS, V.A. LEMOS, M.L.S.F. BANDEIRA, W.N.L. DOS SANTOS, M.A. BEZERRA, F.A.C. AMORIM, A.S. SOUZA, S.L.C. FERREIRA. **Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review**. Talanta 69 (2006) 16–24.
- [4] QUEIROZ, S.C.N. COLLINS, C. H.; JARDIM, I.C.S.F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluídos biológicos para posterior determinação cromatográfica**. Quím. Nova, São Paulo, v. 24, n.1, p. 68-76, 2001.
- [5] SAITO, Y.; JINNO, K. **Miniaturized sample preparation combined with liquid phase separations**. J. Chromatogr. A, Amsterdam, v.1000, p. 53-67, 2003.

[6] OLIVEIRA, A.R.M.; MAGALHÃES, I.R.S.; SANTANA, F.J.M.; BONATO, P.S.; **Liquid-phase microextraction (LPME): fundamentals and applications to the analysis of drugs in biological samples**; Quím. Nova vol.31, no.3, São Paulo, 2008.

[7] Lv, J.; Yang, Q.; Jiang, J.; Chung, T. **Exploration of heavy metal ions transmembrane flux enhancement across a supported liquid membrane by appropriate carrier selection**. Chemical Engineering Science **62** (2007), pp. 6032-6039.

[8] Shah, F. U.; Barri, T.; Jönsson, J. A.; Skog, K., **Determination of heterocyclic aromatic amines in human urine by using hollow-fibre supported liquid membrane extraction and liquid chromatography-ultraviolet detection system**. *Journal of Chromatography* **870B** (2008), pp. 203-208.

[9] RASMUSSEN, K. E.; PEDERSEN – BJEGAARD, S. **Developments in hollow fibre – based, liquid – phase microextraction**. Trends Anal. Chem., Amsterdam, v. 23, n. 1, 1 -10, 2004.

[10] PSILLAKIS; E.; KALOGERAKIS, N. **Developments in liquid – phase microextraction**. Trends Anal. Chem. Amsterdam, V.22, n.10, p. 565 – 74, 2003.

[11] PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K.U. **Liquid – liquid – liquid microextraction for samples preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis.** Anal Chem. Washington, v. 71, p. 2650 – 6, 1999.

[12] ULRICH, S. **Solid – phase microextraction in biomedical analysis.** J. Chromatogr. A. Amsterdam, v. 902 p. 67 – 94, 2000.

[13] MALTEZ, H. F.; CARASEK E; BORGES, L.G. D.; WELZ B.; CURTIUS J. A.; **Single drop micro-extraction with O, O-diethyl dithiophosphate for the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry.** Talanta. 2008, 74, 800-805.

[14] BASHEER C. ; BALASUBRAMANIAN R. ; LEE, H. K. **Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane liquid – phase microextraction combined with gas chromatography – mass spectrometry.** J. Chromatogr. A, Amsterdam, v. 1016 , p. 11- 20, 2003.

[15] SHEN, G.; LEE, H. K. **Hollow fiber – protected liquid – phase microextraction of triazine herbicides.** Anal. Chem. , Washington, v. 74, p. 648 – 54, 2002.

[16] LORD, H.; PAWLISZYN, J. **Microextraction of drugs.** J. Chromatogr. A, Amsterdam, v. 902, p. 17 – 63, 2000.



## 7 - Anexos

**Anexo 01** - Resultados obtidos na otimização do tipo de solvente através de planejamento de misturas para a extração de Pb (II) utilizando sistema de extração de HFRLM e detecção por FAAS.

Experimento	Tolueno	Hexano	Acetato de Butila	Abs ( área)
1	1	0	0	0,3279
2	0	1	0	0,2747
3	0	0	1	0,3525
4	1/3	2/3	0	0,3633
5	1/3	0	2/3	0,3482
6	0	1/3	2/3	0,3338
7	2/3	1/3	0	0,3925
8	2/3	0	1/3	0,4233
9	0	2/3	1/3	0,3005
10	1/3	1/3	1/3	0,3772

**Anexo 02** - Resultados obtidos na otimização do pH da fase receptora e concentração de EDTA através de um planejamento fatorial completo em 3 níveis para a extração de Pb(II) utilizando sistema de extração de HFRLM e detecção por FAAS.

Experimento	pH	log [EDTA]	Abs (área)
1	3,50	-4	0,0049
2	3,50	-3	0,0176
3	3,50	-2	0,3107
4	7,25	-4	0,0847
5	7,25	-3	0,0658
6	7,25	-2	0,3005
7	10,00	-4	0,1703
8	10,00	-3	0,2134
9	10,00	-2	0,2987
10	7,25	-3	0,0752

**Anexo 03** - Resultados obtidos na otimização do pH da amostra e concentração de DDTP através de um planejamento fatorial completo em 3 níveis para a extração de Pb(II) utilizando sistema de extração de HFRLM e detecção por FAAS.

<b>Experimento</b>	<b>pH</b>	<b>DDTP (%) (m/v)</b>	<b>Abs (área)</b>
1	2	0,0010	0,2286
2	2	0,0055	0,2435
3	2	0,0100	0,2582
4	3	0,0010	0,1987
5	3	0,0055	0,2831
6	3	0,0100	0,2356
7	4	0,0010	0,1954
8	4	0,0055	0,2086
9	4	0,0100	0,2823
10	3	0,0055	0,2986

**Anexo 04** - Resultados obtidos na otimização da temperatura e tempo de extração e volume de solvente extrator através de um planejamento composto central para a extração de Pb (II) utilizando sistema de extração de HFRLM e detecção por FAAS.

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume de solvente	Abs (área)
1	15	20	100	0,1172
2	15	20	200	0,0719
3	45	20	100	0,2031
4	45	20	200	0,1883
5	15	40	100	0,2594
6	15	40	200	0,2208
7	45	40	100	0,4324
8	30	10	150	0,1345
9	30	50	150	0,2427
10	0	30	150	0,0000
11	60	30	150	0,3641
12	30	30	50	0,2188
13	30	30	250	0,1466
14	30	30	150	0,1693
15	45	40	200	0,3984



